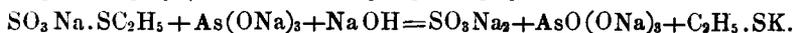
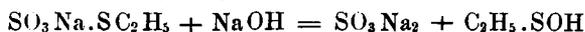


Druck werden die Kreise elliptisch, und die Interferenzfiguren entsprechen dann genau den zweiachsigen Krystallen von Sanidin-Feldspath (Hauswaldts Atlas 1902, Taf. 24, Nr. 1 u. 2). Die stark zirkularpolarisierenden aktiven Amylester geben an Schichten von wenigen Hundertstel mm Dicke ein farbiges Gesichtsfeld, weite Ringe ohne Kreuz wie eine 8 mm dicke Quarzplatte und mit Viertelglimmerblättchen die rechte Airysche Doppelspirale. Für die liebenswürdige Unterstützung, die Hr. Dr. Hauswaldt unseren Versuchen zuteil werden ließ, möchte ich auch hier herzlichen Dank sagen. Wenn auch noch nicht alle Interferenzfiguren der flüssigen Krystalle ermittelt und mit festen Krystallen identifiziert sind, so darf doch die weitgehende Parallele in den optischen Verhältnissen flüssiger und fester Krystalle als erwiesen gelten. Die Grundlagen zu einer den festen Körpern ebenbürtigen chemischen und physikalischen »Krystallographie der Flüssigkeiten« sind vorhanden.

### 353. A. Gutmann: Über die Reduktion der Alkylnitrate zu Nitriten durch reduzierende Salze in alkalischer Lösung.

(Eingegangen am 16. Juni 1908.)

Im Heft 8 S. 1650 dieser Berichte brachte ich die Mitteilung, daß bei der Einwirkung von Alkalilauge bzw. Arsenit <sup>1)</sup> auf alkylthioschwefelsaure Salze immer Sulfit und außerdem Thioäthylhydroperoxyd <sup>2)</sup> bzw. Arsenat entsteht nach:



Dieses auffällige Verhalten der alkylthioschwefelsauren Salze habe ich mit dem Persäure-Charakter der Thioschwefelsäure zu erklären versucht.

Da nun die Salpetersäure, wie Brühl <sup>3)</sup> auf physikalischem Wege und Berthelot <sup>4)</sup>, Klason <sup>5)</sup> und andere Forscher auf chemischem Wege nachgewiesen haben, gleichfalls zu den Persäuren zu rechnen ist, so war zu erwarten, daß auch die Salpetersäureester sich gegen alkalische Reduktionsmittel wie Arsenit, Cyanid und Sulfid in ähnlicher Weise verhalten würden, wie die alkyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 2818 [1907].

<sup>2)</sup> Mit der Isolierung dieses Körpers bin ich zurzeit beschäftigt.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **31**, 1350 [1898]. <sup>4)</sup> Chem. Zentralbl. **1900**, II, 891.

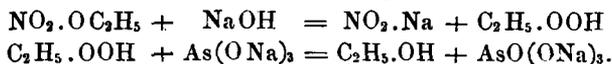
<sup>5)</sup> Chem. Zentralbl. **1906**, II, 1481 und **1907**, II, 2033.

thioschwefelsauren Salze. Wie aus der folgenden Untersuchung zu ersehen ist, ist dies auch im ganzen und großen der Fall. In der vorliegenden Abhandlung bringe ich einstweilen nur das Verhalten der am leichtesten zugänglichen Ester der Salpetersäure, des Äthyl- und Isoamylesters.

#### Einwirkung von Arsenit auf Äthylnitrat.

Eine Lösung von 5 g Äthylnitrat in Alkohol wird in einer Druckflasche mit einer wäßrigen Auflösung von 8 g  $As_2O_3$  in 60 g 15-prozentiger Natronlauge im kochenden Wasserbade unter öfterem Umschütteln erwärmt. Nach einstündigem Erhitzen ist die Reaktion sicher beendet. Man erhält eine farblose Lösung im Gegensatz zu den dunkelbraun gefärbten Lösungen, welche beim Erhitzen der Äthylnitrate mit Laugen allein resultieren. Die durch Eindampfen konzentrierte Lösung scheidet beim Erkalten wasserhelle Krystallnadeln ab, welche die Reaktionen von tertiärem Natriumarsenat geben (mit Jodkalium und verdünnter Salzsäure erhitzt, entsteht freies Jod, mit Magnesiamischung der bekannte, in Essigsäure lösliche Niederschlag, mit Schwefelwasserstoffwasser in salzsaurer Lösung gelbes Schwefelarsen). Die Mutterlauge enthält Nitrit.

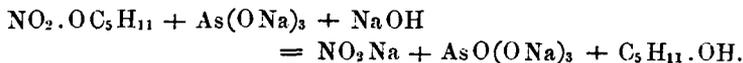
Der Verlauf der Reaktion ist ein neuer Beweis der Annahme von Klason, daß sich beim Verseifen von Salpetersäureestern mit Laugen intermediär Äthylhydroperoxyd bildet nach:



#### Einwirkung von Arsenit auf Isoamylnitrat.

Eine Lösung von 7 g Isoamylnitrat in Äthylalkohol wird in einer Druckflasche mit einer Auflösung von 8 g  $As_2O_3$  in 60 g 15-prozentiger Natronlauge in derselben Weise wie bei Äthylnitrat behandelt. Beim Öffnen der Druckflasche fällt sofort der Geruch nach Isoamylalkohol auf, der ganz verschieden von dem nach Isoamylnitrat und Isoamylnitrit ist. Außerdem wurde aus der resultierenden farblosen Lösung Arsenat isoliert und Nitrit nachgewiesen.

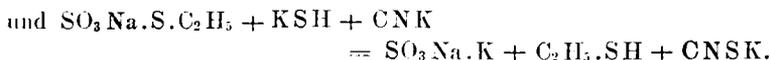
Die Reaktion hat nach der Gleichung stattgefunden:



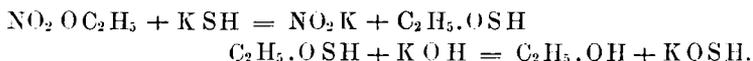
Bei der Einwirkung von Kaliumsulfid resp. Kaliumcyanid und Kaliumsulfid auf Natriumäthylthiosulfat <sup>1)</sup> entsteht immer

<sup>1)</sup> Diese Berichte 41, 1650 [1908].

Sulfit und außerdem intermediär Thioäthyl-hydropersulfid bzw. Rhodanat und Mercaptan nach:



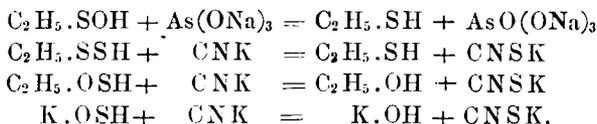
In ähnlicher Weise verläuft auch die Einwirkung von Kaliumsulfid resp. Kaliumcyanid und Kaliumsulfid auf die Alkyl-nitrate. Als Zwischenprodukt ist jedoch hier das dem Thioäthylhydroperoxyd  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SOH}$  isomere Äthylhydropersulfid  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OSH}$  oder dessen Verseifungsprodukt Kaliumhydropersulfid<sup>1)</sup>  $\text{KOSH}$  anzunehmen:



Thioäthylhydroperoxyd, welches in Lösung farblos ist, was mit seinem Wasserstoffsperoxyd-Charakter übereinstimmt, gibt an Arsenit 1 Mol. Sauerstoff ab unter Arsenat- und Mercaptanbildung;

Thioäthylhydropersulfid, welches infolge seines Polysulfidcharakters in Lösung gelb ist, gibt an Cyanid 1 Mol. Schwefel ab unter Entfärbung und Rhodanat- und Mercaptanbildung, während von der neuen Perverbindung, dem

Äthylhydropersulfid resp. Kaliumhydropersulfid, welchem infolge seines Persulfidcharakters eine gelbe Farbe zukommen dürfte, zu erwarten ist, daß es mit Cyanid unter Entfärbung und Abgabe von 1 Mol. Schwefel und unter Alkohol- und Rhodanatbildung reagiert. Dies ist, wie aus den folgenden Versuchen zu ersehen ist, in der Tat der Fall.



Mit der Isolierung der genannten Perverbindungen bin ich zurzeit beschäftigt.

#### Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Äthylnitrat.

Eine frisch bereitete farblose Mischung von  $\frac{1}{20}$  Mol. Äthyl-nitrat und  $\frac{1}{20}$  Mol. alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung färbt sich beim Stehen bei Zimmertemperatur allmählich intensiv gelb,

<sup>1)</sup> E. Fromm nimmt zur Erklärung seiner Versuchsergebnisse Natrium-sulfoxyd:  $\text{NaO} \cdot \text{SNa}$  tautomer  $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{O}$  an, diese Berichte **39**, 3317 [1906].

beim Erwärmen tritt Dunkelbraunfärbung ein. Die resultierende Flüssigkeit zeigt folgende Reaktionen:

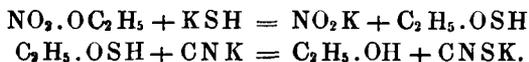
Beim Verdünnen mit nur wenig Wasser tritt klare, tiefgelbe Lösung ein, welche auf Zusatz von viel Wasser oder verdünnter Salzsäure milchweißen Schwefel abscheidet. Dabei tritt ein unangenehmer Geruch jedoch nicht nach Mercaptan, sondern nach Xanthogensäureestern auf.

Mit überschüssigem Cyankalium erwärmt, wird die tiefgelbe Lösung sofort entfärbt, auf Zusatz von viel Wasser oder verdünnter Salzsäure tritt nunmehr keine milchige Trübung mehr ein, mit Eisenchlorid und Salzsäure tiefblutrote Lösung von Rhodaneisen.

Einwirkung von Kalium-sulfid und -cyanid auf Äthylnitrat.

Erwärmt man eine farblose Mischung von 5 g Äthylnitrat und 100 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. alkohol. Kaliumsulfidlösung, welche frei von Polysulfid und Thiosulfat sein muß, mit einer alkoholisch-wäßrigen Lösung von 4 g Kaliumcyanid am Rückflußkühler auf dem Wasserbade, so färbt sich die Lösung bald intensiv gelb. Nach kurzer Zeit verschwindet die Gelbfärbung, und die Lösung wird wieder farblos. Nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen ist die Reaktion sicher beendet. Beim Verdünnen auch mit viel Wasser tritt klare, farblose, fast geruchlose Lösung ein. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure und Eisenchloridlösung entsteht eine tiefblutrote Lösung von Ferri-rhodanid. Außerdem wurde auch noch Nitrit nachgewiesen.

Der Reaktionsverlauf dürfte unter intermediärer Bildung von gelbem Äthylhydropersulfid bzw. dessen Verseifungsprodukt Kaliumhydropersulfid der folgende gewesen sein:



Zum weiteren Beweis, daß nur die Gegenwart von Salpetersäureestern den obigen Reaktionsverlauf ergeben hat, wurden noch die folgenden Versuche angestellt.

Eine frisch bereitete alkoholische Kaliumsulfidlösung wurde als blinder Versuch mit einer alkoholisch-wäßrigen Cyankaliumlösung allein und ferner unter Zufügung von Salpetrigsäureäthylester in der vorstehenden Weise behandelt. Die resultierende Reaktionsflüssigkeit hatte sich weder vorübergehend gelb gefärbt, noch trat auf Zusatz von Salzsäure und Eisenchloridlösung die blutrote Rhodaneisenreaktion ein. Dieses Verhalten der Alkylnitrate gegen Cyankalium und Sulfid kann zu einem Nachweis von Äthylnitrat in Äthylnitrit dienen.

**Einwirkung von Kaliumsulfid und Kaliumcyanid  
auf Isoamylnitrat.**

Erwärmt man eine Mischung von 7 g Isoamylnitrat und 100 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. alkoholischer Kaliumsulfidlösung mit einer alkoholisch-wässrigen Lösung von 4 g Kaliumcyanid, so verläuft die Reaktion wie bei Äthylnitrat. Die zuerst entstandene tiefgelbe Lösung entfärbt sich wieder, mit viel Wasser scheidet sich Amylalkohol ab, sonst bleibt die Lösung klar und farblos, mit Salzsäure und Eisenchlorid tritt Tiefblutrotfärbung ein. Außerdem ist auch noch Nitrit nachweisbar.

Über den quantitativen Verlauf der Reaktion zwischen Arsenit und Salpetersäureestern werde ich an anderer Stelle eingehender berichten.

**354. W. Scharwin und Kaljanov: Über die Eintrittsstelle der Diazogruppe bei der Bildung der Azofarbstoffe.**

(Eingegangen am 5. Juni 1908.)

Der allgemeinen Regel nach tritt die Diazogruppe bei der Kombination der Diazoverbindungen mit Aminen und Phenolen gewöhnlich in die *p*-Stellung oder, sobald diese besetzt ist, in die *o*-Stellung zum künftigen Auxochrom. In der Naphthalinreihe vertritt die Diazogruppe manchmal auch bei unbesetzter *p*-Stelle den orthoständigen Wasserstoff. Das geschieht nämlich, wenn in nächster Nachbarschaft zur freien *p*-Stelle (also in *o*- oder *peri*-Stellung) eine Sulfogruppe steht<sup>1)</sup>.

Diese allgemeine Regel ist aber, wie die unten beschriebenen Versuche zeigen, nicht immer gültig. In der Benzol-, sowie in der Naphthalinreihe tritt die Diazogruppe manchmal auch bei besetzter *p*-Stelle doch nicht in die freie *o*-Stellung. Das hängt vom Charakter des Auxochroms ab. Ist dasselbe z. B. eine dialkylierte Amidogruppe, so sucht die reagierende Diazogruppe den orthoständigen Platz meistens gar nicht auf. Entweder bleibt in solchen Fällen die Reaktion aus, und der erwartete Farbstoff bildet sich nicht, oder es wird die in der *p*-Stellung befindliche Gruppe durch die neu eintretende Diazogruppe verdrängt. Die von uns beobachteten Fälle erster Art werden wir unter 1., dieselben der zweiten Art unter 2. beschreiben.

<sup>1)</sup> Nietzki, Chemie der organ. Farbstoffe. 6. Aufl. [1906], S. 36. — Georgievics, Lehrbuch der Farbenchemie. 3. Aufl. [1907], S. 52.